

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003)

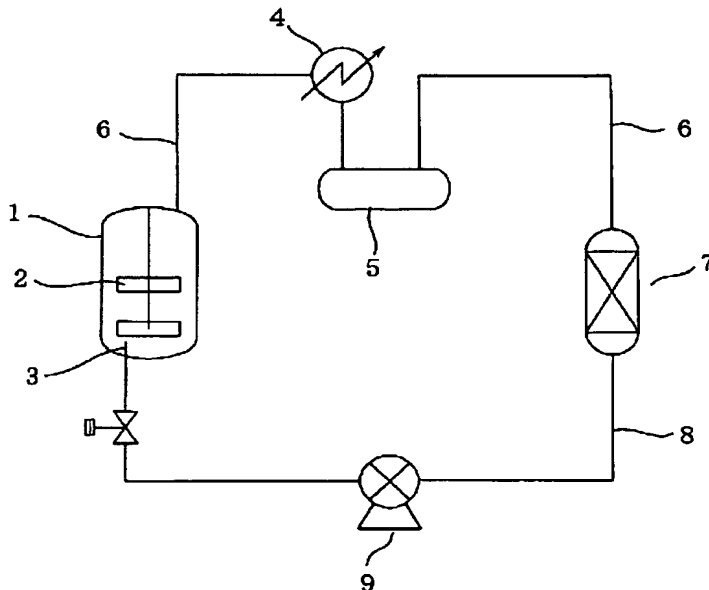
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/040196 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 6/00, G03G 9/08, 9/093
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11465
(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2001-339815 2001 年 11 月 5 日 (05.11.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒
100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号
Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤野 竹生 (FU-
JINO, Takeo) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の
内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
佐藤 一宏 (SATO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒100-8323 東京
都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒116-
0014 東京都荒川区東日暮里三丁目 4 3 番 9 号 ビ
ジュアル・シティー 401 号 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): JP, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD OF STRIPPING VOLATILE SUBSTANCE FROM POLYMER PARTICLE DISPERSION AND PROCESS FOR PRODUCING TONER

(54) 発明の名称: 重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法及びトナーの製造方法



(57) Abstract: A method of continuously stripping volatile substances from a dispersion of polymer particles which comprises: blowing an inert gas into the polymer particle dispersion to cause the volatile substances to accompany the inert gas and thereby strip the volatile substances from the polymer particle dispersion; removing the volatile substances from the volatile-substance-containing gas mixture resulting from the stripping; and circulating the inert gas purified by the removal of the volatile substances and blowing it into the polymer particle dispersion. Also provided is a process for producing a toner which employs the stripping method.

[続葉有]

(19) 日本国特許庁 (JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/040196

発行日 平成17年3月3日 (2005.3.3)

(43) 国際公開日 平成15年5月15日 (2003.5.15)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08F 6/14

C08F 6/14

C08F 12/00

C08F 12/00 510

G03G 9/08

G03G 9/08 311

G03G 9/087

G03G 9/08 384

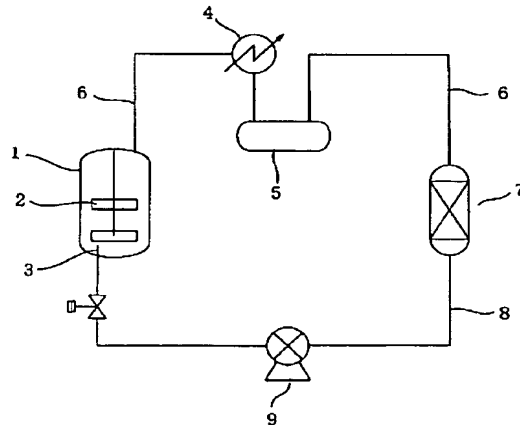
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

出願番号	特願2003-542241 (P2003-542241)	(71) 出願人	000229117
(21) 国際出願番号	PCT/JP2002/011465		日本ゼオン株式会社
(22) 国際出願日	平成14年11月1日 (2002.11.1)		東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(31) 優先権主張番号	特願2001-339815 (P2001-339815)	(74) 代理人	100093528
(32) 優先日	平成13年11月5日 (2001.11.5)		弁理士 西川 繁明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	藤野 竹生
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP, US		東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 一宏
			東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

(54) 【発明の名称】 重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法及びトナーの製造方法

(57) 【要約】

重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングし、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続するストリッピング方法。該ストリッピング方法を適用したトナーの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水系媒体中での重合により得られた重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法において、

(A) 重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングし、

(B) ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、

(C) 揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続することを特徴とする重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法。

10

【請求項 2】

重合体粒子分散液が、水系媒体中で重合性単量体または重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を重合して得られた重合体粒子を含有する分散液である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

重合体粒子分散液が、水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して得られた着色重合体粒子を含有する分散液である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

重合体粒子分散液が、水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して着色重合体粒子を生成させ、次いで、該着色重合体粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合して得られたコア・シェル型構造の着色重合体粒子を含有する分散液である請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 5】

不活性なガスが、窒素ガス、乾燥空気、炭酸ガス、希ガス、またはこれらの 2 種以上の混合ガスである請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

ストリッピング終了後に、重合体粒子分散液から回収し、乾燥した重合体粒子中の残留重合性単量体濃度が 80 ppm 以下になるまで、ストリッピングを継続する請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

重合体粒子分散液を、重合体粒子のガラス転移温度以上、100℃未満の範囲内の温度に加熱しながら、その中に不活性なガスを吹き込んで、ストリッピングを行う請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 8】

重合体粒子分散液の最大液深を D_1 、不活性なガスの吹き込み位置までの液深を D_2 としたとき、その比 (D_2 / D_1) が 0.5 ~ 1 の範囲内になるように不活性なガスの吹き込み位置を設定して、ストリッピングを行う請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

重合体粒子分散液を攪拌翼で攪拌しながらストリッピングを行い、その際、攪拌翼の軸心から攪拌翼の先端までの水平方向の長さを L としたとき、軸心から 0.05 L ~ 1.5 L の範囲内の距離に、不活性なガスの吹き込み位置を設定して、ストリッピングを行う請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 10】

(1) 冷水を用いたバブリング装置またはチラー水冷却によるコンデンサーを用いて、ガス混合物中の揮発性物質を凝縮させる方法、(2) 多孔質体を充填した吸着塔を用いて、ガス混合物中の揮発性物質を多孔質体に吸着させる方法、(3) フィルターを用いて、ガス混合物中の揮発性物質を凝集させる方法、または(4) これらの 2 種以上の方法を組み合わせた方法により、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去する請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

50

混合ガス中の揮発性物質の濃度をAとし、揮発性物質除去後の精製された不活性なガス中の揮発性物質の濃度をBとしたとき、 $[(A-B)/A] \times 100$ で表わされるガス再生率が30～100%の範囲内となるように、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去する請求項1記載の方法。

【請求項12】

水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して、着色重合体粒子を生成させる工程1、着色重合体粒子を含有する分散液をストリッピングする工程2、及びストリッピング終了後の分散液から着色重合体粒子を回収する工程3を含む着色重合体粒子からなるトナーの製造方法において、工程1の終了後、

(a) 着色重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、着色重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングし、

(b) ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、

(c) 揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、着色重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、着色重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続する

方法により、工程2でのストリッピングを行うことを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項13】

工程1において、水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して、着色重合体粒子を生成させた後、該着色重合体粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合する工程を付加して、コア・シェル型構造の着色重合体粒子を生成させる請求項12記載の製造方法。

【請求項14】

不活性なガスが、窒素ガス、乾燥空気、炭酸ガス、希ガス、またはこれらの2種以上の混合ガスである請求項12記載の製造方法。

【請求項15】

ストリッピング終了後に、着色重合体粒子分散液から回収し、乾燥した着色重合体粒子中の残留重合性単量体濃度が80ppm以下になるまで、ストリッピングを継続する請求項12記載の製造方法。

【請求項16】

着色重合体粒子分散液を、着色重合体粒子のガラス転移温度以上、100℃未満の範囲内の温度に加熱しながら、その中に不活性なガスを吹き込んで、ストリッピングを行う請求項12記載の製造方法。

【請求項17】

着色重合体粒子分散液の最大液深を D_1 、不活性なガスの吹き込み位置までの液深を D_2 としたとき、その比 (D_2/D_1) が0.5～1の範囲内になるように不活性なガスの吹き込み位置を設定して、ストリッピングを行う請求項12記載の製造方法。

【請求項18】

着色重合体粒子分散液を攪拌翼で攪拌しながらストリッピングを行い、その際、攪拌翼の軸心から攪拌翼の先端までの水平方向の長さをLとしたとき、軸心から0.05L～1.5Lの範囲内の距離に、不活性なガスの吹き込み位置を設定して、ストリッピングを行う請求項12記載の製造方法。

【請求項19】

(1) 冷水を用いたバブリング装置またはチラー水冷却によるコンデンサーを用いて、ガス混合物中の揮発性物質を凝縮させる方法、(2) 多孔質体を充填した吸着塔を用いて、ガス混合物中の揮発性物質を多孔質体に吸着させる方法、(3) フィルターを用いて、ガス混合物中の揮発性物質を凝集させる方法、または(4) これらの2種以上の方法を組み合わせた方法により、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去する請求項12記載の製造方法。

【請求項20】

10

20

30

40

50

混合ガス中の揮発性物質の濃度をAとし、揮発性物質除去後の精製された不活性なガス中の揮発性物質の濃度をBとしたとき、 $[(A-B)/A] \times 100$ で表わされるガス再生率が30～100%の範囲内となるように、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去する請求項12記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法に関し、さらに詳しくは、不活性なガスを重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、効率よく揮発性物質をストリッピングして除去することができるストリッピング方法に関する。

また、本発明は、このストリッピング方法を重合トナーの製造方法に適用したトナーの製造方法に関する。本発明の方法によれば、残留重合性単量体などの揮発性物質の含有量が少なく、環境安全性に優れた重合体粒子、特に電子写真用トナーを得ることができる。

背景技術

一般に、電子写真用トナーは、重合によって得られた結着樹脂を着色剤、帯電制御剤、離型剤などと混練し、粉碎、分級して得られる粉碎トナーと、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等の混合物を懸濁重合、乳化重合、分散重合などの方法で重合し、必要に応じて凝集または会合させて、着色重合体粒子として得られる重合トナーとに大別される。

いずれの手法でも、重合工程で重合性単量体を完全に反応させることは困難であり、微量の未反応重合性単量体がトナー中に残留してしまう。残留重合性単量体を含有するトナーを静電画像形成装置で使用すると、画像定着時の加熱等により、トナー中に残留している重合性単量体が揮発して作業環境を悪化させたり、不快な臭気を発生させたりする。また、残留重合性単量体等の揮発性物質の含有量が多い電子写真用トナーは、保存中にブロッキングが発生したり、画像定着時にオフセットしたり、静電荷像現像装置の部材上にフィルミングしたりしやすいという問題がある。

粉碎トナーの場合は、結着樹脂の製造段階で残留重合性単量体等の揮発性物質を除去したり、さらには、結着樹脂、着色剤、帯電制御剤、離型剤などを混合し混練する段階で、高温に加熱することにより揮発性物質を除去することが容易である。

一方、重合トナーの場合は、重合工程の後、着色剤、帯電制御剤、離型剤などの添加剤成分を含んだ着色重合体粒子から揮発性物質を除去しなければならないが、未反応重合性単量体は、これらの添加剤成分に吸着されやすいので、その低減が困難である。特に、重合トナーの中でも、低温での定着が可能なトナーにおいては、高温に加熱して残留重合性単量体等の揮発性物質を除去しようとする、トナーが凝集を起こすため、揮発性物質を低減することは困難である。

重合トナーでは、重合反応後、一般に、着色重合体粒子分散液の洗浄、脱水、乾燥等の後処理が行われる。重合トナー中の残留重合性単量体等の揮発性物質の含有量を低減するために、これらの後処理工程で揮発性物質を除去する方法が知られている。その中でも、脱水前の着色重合体粒子分散液を処理する方法が多く検討されている。

例えば、特開平5-66613号公報には、重合性単量体系を水系媒体中で懸濁重合した後、懸濁液に水系媒体を添加しつつ水系媒体を留去する方法が提案されている。この公報には、前記方法によれば、残存モノマーの少ない重合トナーが得られると記載されているが、実際に、どの程度まで重合トナー中の残存モノマーが除去されたのかは確認されていない。該公報で提案されている方法では、多量の水系媒体を必要とするばかりでなく、重合トナー粒子からの残留モノマーの溶出効率も、それほど高くない。該公報には、重合トナーの吸熱ピークのピークトップ温度以上に加熱しながら、水系媒体を留去する方法が記載されている。具体的に、該公報には、懸濁液を減圧下で150℃に加熱し、懸濁液の液量が変わらないように水を添加しつつ、水を留去したことが記載されている（実施例1）。この温度条件は、水の沸点をはるかに超えているため、水系媒体の留去は可能であるが、重合トナー粒子の凝集や装置への付着を招き、生産効率も低下する。

本件出願人は、重合反応終了後に得られる着色剤と結着樹脂成分を含有する重合体粒子の

分散液を減圧ストリッピング法で処理した後、乾燥する方法を提案した（特開 2000-321809 号公報）。しかし、さらに検討を続けた結果、減圧ストリッピング法による処理では、処理条件によっては、重合体粒子分散液が発泡して安定な処理ができなかったり、所定の残留重合性単量体濃度にまで低減させるのに多くの時間と熱量を必要としたりすることがわかった。そのため、省エネルギーを配慮した効率のよい低減方法が望まれている。

このように、従来から重合トナーにおいて、重合後の処理により残留重合性単量体などの揮発性物質の含有量を低減させる方法について種々検討されているものの、省エネルギーを配慮した効率のよい低減方法について、十分なものは見出されていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、水系媒体中での重合により得られた重合体粒子分散液から揮発性物質を効率よくストリッピングする方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、着色重合体粒子分散液から残留重合性単量体等の揮発性物質を効率よく、かつ、安定してストリッピングすることができ、残留重合性単量体等の揮発性物質の含有量が少なく、臭気のない重合トナーを得ることができるトナーの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究する過程で、水系媒体中での重合により得られた重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングするに際し、重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法に着目した。

本発明者らは、さらに研究を重ねた結果、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続する方法に想到した。

本発明の方法によれば、水系媒体中での重合により得られた重合体粒子分散液から揮発性物質を効率よくストリッピングすることができる。また、本発明の方法は、100℃未満の温度でストリッピング処理を行うことができること、ストリッピング用の不活性なガスを循環使用することができること、さらに、揮発性物質を系外に排出することなくストリッピング処理を行うことができること、などの利点を有しているため、省エネルギー化、生産効率の向上、環境保護などにも優れている。

本発明の方法によれば、精製した不活性なガスを循環して使用することにより、重合体粒子分散液から未反応重合性単量体等の揮発性物質の除去速度を高めることができる。本発明の方法によれば、液面での発泡を抑制しながら、ストリッピング処理を行うことができる。さらに、本発明の方法によれば、重合体粒子の融着や凝集、装置への付着などを防ぎながら、ストリッピング処理を行うことができる。

本発明のストリッピング処理法を、重合トナーの製造工程に配置すれば、残留重合性単量体等の揮発性物質の含有量が少なく、臭気のないトナーを効率よく製造することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、水系媒体中での重合により得られた重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法において、

（A）重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングし、

（B）ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、

（C）揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続することを特徴とする重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする方法が提供される。

また、本発明によれば、水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して、着色重合体粒子を生成させる工程 1、着色重合体粒子を含有する分散液

10

20

30

40

50

をストリッピングする工程 2、及びストリッピング終了後の分散液から着色重合体粒子を回収する工程 3 を含む着色重合体粒子からなるトナーの製造方法において、工程 1 の終了後、

(a) 着色重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、着色重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングし、

(b) ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、

(c) 揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、着色重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、着色重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続する

方法により、工程 2 でのストリッピングを行うことを特徴とするトナーの製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明のストリッピング方法は、水系媒体中で重合して得られた重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングするに際し、重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、該分散液から揮発性物質をストリッピングし、ストリッピング後のガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、精製したガスをストリッピング工程に循環して使用することを特徴とするものである。

重合体粒子分散液としては、(i) 水系媒体中で重合性単量体または重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を重合して得られた重合体粒子を含有する分散液、(ii) 水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して得られた着色重合体粒子を含有する分散液、(iii) 水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して着色重合体粒子を生成させ、次いで、該着色重合体粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合して得られたコア・シェル型構造の着色重合体粒子を含有する分散液が代表的なものであるが、これらに限定されるものではない。重合工程で得られた重合体粒子分散液は、そのままストリッピング処理を行ってもよいが、必要に応じて、分散媒体の水により適宜希釈して濃度調整を行ってからストリッピング処理を行ってもよい。

本発明のストリッピング方法において、揮発性物質としては、重合体粒子の製造に使用される分散媒体、未反応の残留重合性単量体、重合開始剤、これらの分解生成物などがある。重合体粒子がトナー用の着色重合体粒子の場合は、トナーを現像し、加熱定着した時に揮発してくる物質であり、その代表的なものは、残留重合性単量体である。したがって、ストリッピング処理時に、分散媒体の水の一部も不活性なガスに随伴してストリッピングされるが、水は、後処理工程での濾過、洗浄、乾燥などの処理により除去されるため、本発明の方法が対象とする揮発性物質は、主として未反応重合性単量体などの有機物を意味しており、そのことは、各説明箇所でも明記することとする。

本発明のストリッピング方法では、重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする。

本発明のストリッピング方法においては、通常、重合体粒子分散液をストリッピング装置に供給して、該装置内でストリッピング処理を行う。ストリッピング装置としては、ストリッピング処理が可能な装置であれば、特に限定されないが、その具体例としては、蒸発器やストリッピングカラムなどが挙げられる。

本発明のストリッピング方法において、ストリッピングに用いる不活性なガスとしては、窒素ガス、乾燥空気、炭酸ガス、希ガス、これらの 2 種以上の混合ガスなどが挙げられる。これらの中でも、コストや安全性の面から、窒素ガス及び乾燥空気が好ましい。不活性なガスは、それぞれ単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。本発明において、不活性なガスとは、重合体粒子や分散媒体などと反応したり、これらを変質したり、分解したりしないガスを意味する。

本発明のストリッピング方法において、不活性なガスを重合体粒子分散液中に吹き込む態

10

20

30

40

50

様としては、(i) ガス吹き込み管を用いて不活性なガスを吹き込む方式、(ii) ガス分散板を用いて吹き込む方式、(iii) 両者を併用して吹き込む方式が挙げられる。ガス吹き込み管から不活性なガスを吹き込む場合、ガス吹き込み管の形状は、不活性なガスを重合体粒子分散液中に吹き込めるものであれば、どのような形状のものでもよい。ガス吹き込み管は、種々の形状が可能であるが、一般的に管径が一定のもの、管径が先細りのテーパを有するものなどの直管状のものが好ましい。

ガス吹き込み管の吹き込み口の形状としては、円形、楕円形など特に限定されないが、吹き込み口の断面積が同じでも、径の小さい管を複数個設けたものや、先端に多孔質体を設けたものが、吹き込まれる不活性なガスと重合体粒子分散液との接触面積が増加して、ストリップングを効率よく行うことができるので好ましい。多孔質体を用いる場合は、曝気処理や散気処理で通常用いられているセラミックまたは金属からなる多孔質体を好ましく使用することができる。

図1は、本発明のストリップング方法を実施するために用いられる装置の一実施例を示す説明図である。このストリップング装置は、蒸発器1、攪拌翼2、ガス吹き込み管3、凝縮器4、凝縮タンク5、ストリップング後のガス混合物から揮発性物質を除去する装置7、ブロワー9などを備えており、ガスライン6及びガス循環ライン8が各部を連通している。

重合体粒子分散液を蒸発器1内に供給し、攪拌翼で分散液を攪拌しながら、ブロワー9を起動して窒素ガスなどの不活性なガスをガス吹き込み管3から分散液中に吹き込む。ガス源は、図示していない。分散液に含まれる揮発性物質は、不活性なガスに随伴して、ストリップングされ、系外に導かれる。ストリップング後の揮発性物質を含有するガス混合物は、ライン6を通して、凝縮器4及び凝縮タンク5に導かれ、そこでは、主として分散媒体の水が凝縮される。次に、ガス混合物は、揮発性除去装置7に導かれ、そこで未反応重合性単量体などの揮発性物質が除去される。揮発性物質が除去されて精製されたガス成分は、ガス循環ライン8からブロワー9に導かれ、ガス吹き込み管3から重合体粒子分散液中に吹き込まれる。このストリップング処理は、一般に、重合体粒子分散液、さらには、重合体粒子中に含まれる未反応重合性単量体等の揮発性物質の含有量が所望の水準に低減されるまで行なわれる。

図2は、重合体粒子分散液の最大液深 D_1 及び不活性なガスの吹き込み位置までの液深 D_2 の一測定例を示す説明図である。蒸発器21内に重合体粒子分散液が供給され、その静止液面22から蒸発器21内の底部までの深さが、重合体粒子分散液の最大液深 D_1 となる。蒸発器21内の底部には、不活性なガスの吹き込み管23が配置されており、不活性なガスの吹き込み位置24から不活性なガスが重合体粒子分散液中に吹き込まれる。重合体粒子分散液の静止液面22から不活性なガスの吹き込み位置までの深さが、不活性なガスの吹き込み位置までの液深 D_2 となる。

本発明のストリップング方法において、不活性なガスを吹き込む際、重合体粒子分散液の最大液深を D_1 、不活性なガスの吹き込み位置までの液深を D_2 としたとき、その比(D_2/D_1)が好ましくは0.5~1、より好ましくは0.75~1の範囲内になるように不活性なガスの吹き込み位置24を設定して、ストリップングを行うことが望ましい。

前記比(D_2/D_1)が0.5未満の場合、吹き込む不活性なガスと重合体粒子分散液との接触時間が短くなって、重合体粒子中の揮発性物質の除去効率が低下する。本発明の製造方法において、不活性なガスの吹き込み位置とは、気体吹き込み管またはガス分散板の吹き込み口の位置をいう。

本発明のストリップング方法においては、重合体粒子分散液を攪拌翼で攪拌しながら不活性なガスを吹き込むと、重合体粒子分散液から揮発性物質を効率よくストリップングすることができるので好ましい。本発明のストリップング方法に適用できる攪拌翼は、化学反応装置において一般的に用いられている攪拌翼であればよい。具体的には、平板パドル翼、傾斜パドル翼、半パドル翼、プロペラ翼、アンカー翼、ファドラー翼、タービン翼、ブルマージン翼、マックスブレンド翼(住友重機械工業社製)、フルゾーン翼(神鋼パンプ社製)、リボン翼、スーパーミックス翼(佐竹化学機械工業社製)、A310翼(L

10

20

30

40

50

I G H T I N社製)、A 3 2 0翼 (L I G H T I N社製)、インターミグ翼 (エカード社製) などが挙げられる。

図 3 は、攪拌翼の軸心から攪拌翼の先端までの水平方向の長さ L の一測定例を示す説明図である。蒸発器 3 1 内に攪拌装置が配置されている。この攪拌装置は、攪拌軸 3 3 に 2 枚の攪拌翼 3 2、3 2 が取り付けられた構造のものである。 L は、攪拌翼 3 2 の攪拌軸の軸心 3 4 から該攪拌翼の先端までの水平方向の長さである。蒸発器 3 1 内の底部には、不活性なガスの吹き込み管 3 5 が配置されており、不活性なガスの水平方向における吹き込み位置 3 6 から重合体粒子分散液中に不活性なガスが吹き込まれる。

本発明では、重合体粒子分散液を攪拌翼で攪拌しながらストリッピングを行い、その際、攪拌翼の軸心から攪拌翼の先端までの水平方向の長さを L としたとき、軸心から $0.05L \sim 1.5L$ の範囲内の距離に、不活性なガスの吹き込み位置を設定して、ストリッピングを行うことが望ましい。この距離は、 $0.2L \sim 1.2L$ の範囲内とすることがより好ましい。不活性なガスの吹き込み位置は、通常、攪拌翼の下方に設定するが、攪拌翼が複数ある場合には、最下段の攪拌翼よりも下方に設定する。ただし、攪拌翼の水平方向の長さが短く、かつ、不活性なガスの吹き込み位置が攪拌翼の外側に設定されている場合には、不活性なガスの吹き込み位置は、必ずしも攪拌翼の下方に設定する必要はない。

水平方向における不活性なガスの吹き込み位置が、上記位置よりも攪拌軸の軸心に近い場合、吹き込んだ不活性なガスと重合体粒子分散液との接触時間が少なくなると、重合体粒子分散液中の揮発性物質の除去効率が低下する傾向がある。逆に、水平方向における不活性なガスの吹き込み位置が、上記位置よりも攪拌軸の軸心から遠い場合には、吹き込んだ不活性なガスが重合体粒子分散液中に分散されにくいと、重合体粒子分散液中の揮発性物質の除去効率が低下する傾向がある。 L が深さ方向で異なる場合には、最大の値を L とする。

本発明のストリッピング方法において、不活性なガスを吹き込むときのガス温度は、重合体粒子の凝集防止の意味から 100°C 未満とすることが好ましい。また、不活性なガスの吹き込み量は、タンク (ストリッピング装置) の大きさ、重合体粒子分散液の量などによっても異なるが、タンク内の重合体粒子分散液が発泡しない範囲内で適宜調節すればよい。

本発明のストリッピング方法において、重合体粒子分散液を加熱しながら不活性なガスを吹き込むと、重合体粒子中の揮発性物質の除去効率が上がるので好ましい。重合体粒子分散液の加熱は、ストリッピング装置内の重合体粒子分散液の温度 $T_s (^{\circ}\text{C})$ が、重合体粒子のガラス転移温度を $T_g (^{\circ}\text{C})$ としたとき、好ましくは $T_g \leq T_s < 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $T_g \leq T_s \leq 90^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $T_g + 5^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 85^{\circ}\text{C}$ の範囲になるように行う。重合体粒子の T_g が 2 点以上ある場合は、一番低いガラス転移温度を基準とする。 T_g は、示差走査熱量計 (DSC) によって測定される値である。重合体粒子分散液の温度 T_s が高すぎると、熱により重合体粒子の分散安定性が低下して処理中に凝集物が発生したり、ストリッピング装置へのスケール付着量が増えたりする。逆に、 T_s が低すぎると、重合体粒子中の残留重合性単量体等の揮発性物質の除去効率が低下する。

本発明のストリッピング方法では、重合体粒子分散液を事前に処理温度付近に加熱してストリッピング装置に供給し、ストリッピングを行うと、揮発性物質を効率よく除去することができる。この時の加熱温度は、ストリッピング装置内の重合体粒子分散液の温度 $T_s (^{\circ}\text{C})$ が前記温度範囲、すなわち、好ましくは $T_g \leq T_s < 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $T_g \leq T_s \leq 90^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $T_g + 5^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 85^{\circ}\text{C}$ の範囲になるようにすればよい。

本発明のストリッピング方法において、重合体粒子分散液を加熱する手段としては、例えば、ストリッピング装置に熱媒循環用ジャケットを設けて加熱する方法、ストリッピング装置内に熱交換器を設けて加熱する方法、ストリッピング装置の外部に熱交換器を接続して加熱する方法などが挙げられる。

外部に熱交換器を接続して加熱する場合、加熱後の重合体粒子分散液の温度は、ストリッピング装置内の重合体粒子分散液に比較して高く設定するのが好ましく、その温度差は 5

10

20

30

40

50

℃以上50℃以下、好ましくは10℃以上20℃以下である。この温度差が小さすぎる場合、揮発性物質の除去効率が低下する。外部熱交換器の形式は、特に限定されるものではないが、重合体粒子分散液の加熱や循環時の不安定化による凝集を抑制するためには、加熱時の接触面積が大きく、熱媒温度が低くても効率的に加熱可能なプレート型熱交換器が好適である。

本発明のストリップング方法において、ストリップングを行う際、重合体粒子分散液をストリップング装置の上部より下部に向けて、重合体粒子分散液の少なくとも一部を噴出させる操作（以下、「フラッシング」という）を繰り返し行くと、揮発性物質の蒸発が効率よく行われるので好ましい。フラッシングを行う場合、最初に重合体粒子分散液を外部装置に直接取り込み、この外部装置からストリップング装置内に該分散液をフラッシングにより戻す操作を繰り返すこともできるが、最初に重合体粒子分散液をストリップング装置内に入れた後、該分散液の一部を外部装置に取り込み、この外部装置からストリップング装置内に該分散液をフラッシングにより戻す操作を繰り返す方が好ましい。

本発明のストリップング方法において、ストリップングは、常圧下または減圧下で行うが、常圧下に行う方が安定して処理を行うことができるので好ましい。ストリップングを減圧下で行うと、重合体粒子分散液が発泡して安定な処理が困難になる場合がある。したがって、減圧下にストリップング処理を行う場合には、重合体粒子分散液が発泡しない程度の圧力を採用することが望ましい。常圧とは、標準大気圧（約101kPa）を意味するが、この標準大気圧を大きく外れない限り、その前後の範囲（例えば、101±5kPa）を含む。

本発明のストリップング方法では、重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、重合体粒子分散液から揮発性物質をストリップングするため、ストリップング後の不活性なガスには、随伴した揮発性物質が含まれることになる。本発明では、ストリップング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、揮発性物質を除去して精製した不活性なガスをストリップング用ガスとして循環させる。すなわち、精製した不活性なガスを重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリップングを継続することができる。不活性なガスの循環によるストリップング処理の継続は、実質的な閉鎖系で実施することができる。もちろん、ストリップング処理中に不活性なガスが不足するに至った場合には、ガス源から不活性なガスを補給して、系内の圧力調整を行うことができる。

本発明のストリップング方法に適用できるストリップング後のガス混合物から揮発性物質を除去する方法としては、(i) 冷水を用いたバブリング装置またはチラー水冷却によるコンデンサーを用いて揮発性物質を凝縮させて除去する方法、(ii) 吸着塔に多孔質体を充填して多孔質体に揮発性物質を吸着させて除去する方法、(iii) フィルターに揮発性物質を凝集させて除去する方法などが挙げられる。

冷水を用いたバブリング装置またはチラー水冷却によるコンデンサーを用いて揮発性物質を凝縮させて除去する場合、冷水またはチラー水の温度は、揮発性物質が凍結しない範囲の温度であればよいが、0～10℃の範囲が揮発性物質の除去効率の点で好ましい。

吸着塔に多孔質体を充填して多孔質体に揮発性物質を吸着させて除去する場合、適用できる多孔質体としては、具体的には、活性炭、シリカゲル、合成ゼオライトなどが挙げられる。中でも、活性炭は、吸着能が高いので好ましい。多孔質体の形状、粒子径、細孔径などは、適宜選択することができる。吸着塔への多孔質体の充填率は、不活性なガスの流量、圧力などに応じて適宜選択される。

フィルターに揮発性物質を凝集させて除去する場合、適用できるフィルターとしては、天然ガス、水素ガスまたは空気中の油分・水分の除去用フィルターとして使用されているものが挙げられる。

本発明のストリップング方法において、混合ガス中の揮発性物質の濃度をAとし、揮発性物質除去後の精製された不活性なガス中の揮発性物質の濃度をBとしたとき、 $[(A-B)/A] \times 100$ で表わされるガス再生率が30～100%の範囲内となるように、ストリップング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去することが好まし

い。このガス再生率が50～100%の範囲となるように、ガス混合物から揮発性物質を除去することがより好ましい。ガス再生率が低すぎると、重合体粒子分散液や重合体粒子からの揮発性物質の除去速度を十分に高めることが難しくなる。

本発明のストリッピング方法において、ストリッピング終了後に、重合体粒子分散液から回収し、乾燥した重合体粒子中の残留重合性単量体濃度が好ましくは80ppm以下、より好ましくは70ppm以下、特に好ましくは50ppm以下になるまで、ストリッピングを継続することが好ましい。そのために、揮発性物質のストリッピング処理終了後、洗浄・乾燥前の重合体粒子中の残留重合性単量体量を100ppm以下にすることが好ましい。

本発明のストリッピング方法により揮発性物質がストリッピングされた重合体粒子分散液は、洗浄、脱水、乾燥により、分散媒体などが除去され、そして、重合体粒子が回収される。

本発明のストリッピング方法に適用される重合体粒子分散液は、重合性単量体または重合性単量体を含む重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することにより得られるものである。水系媒体中での重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、分散重合などがあり、重合後、必要に応じて精製重合体粒子を凝集させることができる。

本発明のストリッピング方法の適用対象は、水系媒体中で重合して得られる重合体粒子分散液であれば特に限定されないが、重合性単量体と着色剤とを含む重合性単量体組成物を水系媒体中で重合して得られる着色重合体粒子分散液に好適に適用することができる。そこで、以下、本発明のストリッピング方法について、着色重合体粒子分散液に適用する場合を例にとって説明する。

本発明のストリッピング方法に適用可能な重合性単量体として、モノビニル系単量体、架橋性モノマー、及びマクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合されたものは、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。

モノビニル系単量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチル、アミノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル単量体；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン系単量体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル単量体；等のモノビニル系単量体が挙げられる。

これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体、スチレン系単量体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との組み合わせなどが好適に用いられる。

これらのモノビニル系単量体とともに架橋性モノマーを用いると、定着性、特にオフセット性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N'-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2個以上組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いることが好適である。

また、マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するものであり、数平

10

20

30

40

50

均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。ビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。マクロモノマーの量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、より好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーをこの範囲で使用すると、保存性と定着性との良好なバランスが得られるので、好ましい。

着色剤としては、黒色着色剤、カラー用着色剤があげられる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いることが好ましい。カーボンブラックの一次粒径が20nmより小さいと、分散性が低下して、かぶりの多いトナーになる。一方、カーボンブラックの一次粒径が40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、環境安全上の問題が起こる傾向がある。フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を使用する。

イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185、及び186が挙げられる。

マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、及び251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15：1、15：2、15：3、15：4、16、17、及び60等が挙げられる。

着色剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、通常、1～10重量部である。重合性単量体組成物には、重合性単量体及び着色剤のほかに帯電制御剤、離型剤、分子量調整剤などの添加物を含有させることができる。

帯電制御剤の具体例としては、ボントロンN-01（オリエント化学工業社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ケ谷化学工業社製）、T-77（保土ケ谷化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）等の市販の帯電制御剤を挙げることができる。

また、帯電制御剤として、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム（塩）基含有共重合体；特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有共重合体；等の帯電制御樹脂が挙げられる。

これらの帯電制御剤は、トナーの帯電性を向上させるために、着色重合体粒子中に含有させることが好ましい。これらの中でも、帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。帯電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～7重量部の割合で用いられる。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペ

10

20

30

40

50

トロラクタムなどの石油系ワックス；フィッシャートロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。離型剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。離型剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。

分子量調整剤としては、例えば、 α -ブチルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；を挙げることができる。分子量調整剤は、重合開始前または重合途中で反応系に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

10

重合性単量体組成物の重合方法としては、懸濁重合、乳化重合、分散重合などが挙げられ、いずれの方法を採用してもよい。例えば、重合性単量体と、着色剤、帯電制御剤、分子量調整剤、離型剤などの添加物とを含む重合性単量体組成物を水系媒体中に投入し、攪拌して液滴粒子を形成し、必要に応じて重合開始剤の存在下に、攪拌しながら、昇温して重合し、その後、必要に応じて凝集させる方法を挙げることができる。水系媒体は、分散剤を含有することができる。

分散剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；などの金属化合物が挙げられる。また、分散剤として、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤；等を使用することができる。

20

これらの中でも、分散剤としては、金属化合物が好ましい。金属化合物の中でも、難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので特に好ましい。また、難水溶性金属水酸化物のコロイドは、揮発性物質のストリッピングをおこなっている際の重合体粒子の分散安定性に寄与し、さらには、トナーの定着性と保存性を向上させることができる。

難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩の反応比率は、水溶性多価金属塩に対する水酸化アルカリ金属塩の化学当量比をAとすると、 $0.4 \leq A \leq 1.0$ の範囲とすることが好ましい。

30

難水溶性金属水酸化物のコロイドの個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）は0.5 μm 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）は1 μm 以下であることが好ましい。このコロイドの粒径が大きくなると、重合反応系の安定性が崩れ易くなり、また、得られるトナーの保存性が低下傾向を示す。

分散剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で用いられる。分散剤の割合が少なすぎると、十分な重合安定性やストリッピング処理時の分散安定性を得ることが困難となり、凝集物が生成し易くなる。分散剤の割合が多すぎると、生成する重合体粒子の粒径が細かくなりすぎるので好ましくない。

40

水系媒体には、分散剤の他に、水溶性の有機化合物や無機化合物を含有させてもよい。それらの中でも、水溶性オキソ酸塩が好ましい。水溶性オキソ酸塩としては、ホウ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩等が挙げられ、中でも、ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩が好ましく、ホウ酸塩が特に好ましい。ホウ酸塩としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム、テトラヒドロホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム、メタホウ酸ナトリウム、ペルオキソホウ酸ナトリウム、メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、及びこれらの各水和物などが挙げられる。

50

リン酸塩としては、ホスフィン酸ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、次リン酸ナトリウム、二リン酸ナトリウム、二リン酸二水素二ナトリウム、二リン酸二水素ナトリウム、三リン酸ナトリウム、c y c l o - 四リン酸ナトリウム、ホスフィン酸カリウム、ホスホン酸カリウム、ホスホン酸水素カリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、二リン酸カリウム、メタリン酸カリウム、及びこれらの各水和物などが挙げられる。

ケイ酸塩としては、メタケイ酸ナトリウム、水ガラス、オルトケイ酸ナトリウムなどが挙げられる。

水溶性オキシ酸塩は、分散剤 100 重量部に対して、通常、0.1 ~ 1000 重量部、好ましくは 1 ~ 100 重量部の割合で用いられる。水溶性オキシ酸塩は、水に溶解させて水系媒体中に含有させる。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4' - アゾビス（4 - シアノ吉草酸）、2, 2' - アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート等の過酸化物類を例示することができる。重合開始剤は、重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.3 ~ 15 重量部、より好ましくは 0.5 ~ 10 重量部の割合で用いられる。

重合性単量体の重合は、一段で行ってもよいし、二段階に分けて行ってもよい。二段階に分けて重合する方法としては、(i) 一段目に重合する単量体（コア用重合性単量体）と二段目に重合する単量体（シェル用重合性単量体）の組成をかえて、一段目の重合で低ガラス転移温度 T_g のコアを形成させ、二段目の重合で高 T_g の層（シェル）を形成させる方法、(ii) 一段目に単量体を重合させて重合体粒子を形成した後、任意の重合体成分を添加して、該粒子に重合体成分を吸着または固着させる方法などがある。これらの方法によれば、コア・シェル型構造の重合体粒子を製造することができる。

本発明のトナーの製造方法は、水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して、着色重合体粒子を生成させる工程 1、着色重合体粒子を含有する分散液をストリッピングする工程 2、及びストリッピング終了後の分散液から着色重合体粒子を回収する工程 3 を含む着色重合体粒子からなるトナー（重合トナー）の製造方法である。

本発明のトナーの製造方法では、工程 1 の終了後、工程 2 において、前述のストリッピング方法を提供する。具体的には、着色重合体粒子分散液中に不活性なガスを吹き込んで、不活性なガスに揮発性物質を随伴させることにより、着色重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングし、ストリッピング後の揮発性物質を含有するガス混合物から揮発性物質を除去し、そして、揮発性物質を除去して精製した不活性なガスを循環させて、着色重合体粒子分散液中に吹き込むことにより、着色重合体粒子分散液からの揮発性物質のストリッピングを継続する方法を採用する。

本発明のトナーの製造方法において、着色重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする際、不活性なガスの着色重合体粒子分散液への吹き込み方法、ストリッピング後のガス混合物から揮発性物質を除去する方法などは、本発明のストリッピング方法について記述した方法と同様の方法で行うことができる。

本発明のトナーの製造方法に適用できる着色重合体粒子分散液は、重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で重合して得られるものであり、本発明のストリッピング方法が好適に適用できる着色重合体粒子分散液の製造方法と同様のものが挙げられる。具体的には、重合性単量体と着色剤を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で、懸濁重合、乳化重合、または分散重合させ、必要に応じて凝集させる方法である。これらの重合法の中でも、懸濁重合が好ましく、それによって、懸濁重合トナーが得

10

20

30

40

50

られる。

コア・シェル型構造の着色重合体粒子（重合トナー）を得るには、工程１において、水系媒体中で重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物を重合して、着色重合体粒子を生成させた後、該着色重合体粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合する工程を付加して、コア・シェル型構造の着色重合体粒子を生成させる。

工程２でのストリッピング処理後、着色重合体粒子分散液は、洗浄、脱水、乾燥等の後処理が行われる。後処理工程３により、分散媒体などが除去されて、乾燥した着色重合体粒子が回収される。得られた着色重合体粒子は、必要に応じて分級される。着色重合体粒子をトナーとする場合、一般に、外添剤を添加して、着色重合体粒子表面に付着させる。

外添剤としては、無機微粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機微粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、コアがスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコア・シェル型重合体粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子が好ましく、二酸化ケイ素粒子がより好ましく、疎水化処理した二酸化ケイ素粒子が特に好ましい。

外添剤の添加量は、着色重合体粒子１００重量部に対して、通常、０．１～６重量部である。外添剤は、２種以上を組み合わせ用いてもよい。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる２種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせるのが好適である。外添剤の付着は、通常、外添剤と着色重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

本発明の製造方法により得られるトナーは、その体積平均粒子径（ D_v ）が、通常、０．５～２０ μm 、好ましくは１～１０ μm 、さらに好ましくは２～８ μm である。粒径が大きくなると解像度が低下傾向になる。

本発明の製造方法により得られたトナーは、一成分現像剤として好適であるが、キャリアと組み合わせ二成分現像剤としても使用することができる。

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。「部」及び「％」は、特に断りのない限り重量基準である。評価方法は、以下の通りである。

（１）粒径：

重合体粒子の体積平均粒径（ D_v ）、及び体積平均粒径と個数平均粒径（ D_p ）との比（ D_v/D_p ）で表わされる粒径分布は、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）により測定する。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径＝１００ μm 、媒体＝イソトンＩＩ、濃度＝１０％、測定粒子数＝１００，０００個の条件で行う。

（２）揮発性物質除去速度：

揮発性物質除去速度は、単位時間当たりに除去される揮発性物質の量の割合を処理前の揮発性物質の量を基準にして表した値である。揮発性物質除去速度は、以下の手順により求められる。

まず、揮発性物質の量をガスクロマトグラフィーにより、下記に示す条件と方法により測定する。

カラム：ＴＣ－ＷＡＸ、０．２５ｍｍ×３０ｍ

カラム温度：８０℃

インジェクション温度：２００℃

ＦＩＤ検出側温度：２００℃

揮発性物質をストリッピングする前の重合体粒子または揮発性物質をストリッピングし、洗浄・乾燥した後の重合体粒子３ｇを１ｍｇ単位まで精秤する。次に、重合体粒子にＮ，Ｎ-ジメチルホルムアミド２７ｇを加えて１５分間攪拌した後、メタノール１３ｇを加えて更に１０分間攪拌してから静置して、不溶分を沈殿させる。その後、上澄み液を測定用試料とし、該試料２ μl をガスクロマトグラフに注入して揮発性物質の量を定量する。定量用標準試料として、各単量体のＮ，Ｎ-ジメチルホルムアミド／メタノール溶液を用いる。

10

20

30

40

50

揮発性物質をストリッピングする前の重合体粒子は、湿潤状態にあるので、揮発性物質をストリッピングする前の重合体粒子中の揮発性物質の量は、湿潤状態の重合体粒子中の純固形分に対する比率として算出する。そして、算出した純固形分割合を、湿潤状態の重合体粒子中の揮発性物質の量に乘じて求める。

純固形分は、以下の手順で求める。(i) ストリッピング処理を行う前の重合体粒子分散液を分取する。(ii) 分取した重合体粒子分散液を濾過して、湿潤状態の重合体粒子を得る。(iii) 湿潤状態の重合体粒子の重量を1mg単位まで精秤する。(iv) 湿潤した重合体粒子を105℃で1時間乾燥し、固形分の重量を精秤する。(v) 乾燥前後の重量差から、湿潤状態の重合体粒子中の純固形分の割合を算出する。

一方、揮発性物質をストリッピングし、洗浄乾燥した後の重合体粒子中の揮発性物質の量は、重合体粒子の重量に対する比率として算出する。

上記方法で揮発性物質の量をストリッピング処理時間ごとに測定し、処理時間(x)対揮発性物質の量(y)をプロットして、yを対数とする片対数グラフから指数近似式 $y = a \cdot e^{-b \cdot x}$ を得、それをを用いて下式より揮発性物質低減速度 R_s (%/hr)を算出する。

$$R_s = 100 \cdot (1 - e^{-b})$$

(3) ガス再生率：

揮発性物質を除去する前のガス混合物、及びガス混合物から揮発性物質を除去した後の不活性なガスを、それぞれ-30～-50℃に冷却したN,N-ジメチルホルムアミド中に吹き込んで、N,N-ジメチルホルムアミド中に揮発性物質を溶解させる。揮発性物質を溶解させたN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)をガスクロマトグラフィーにより測定し、標準サンプル〔濃度が既知の重合性単量体(本実施例ではスチレン)のDMF溶液〕とのピーク面積を比較して、ガス中の揮発性物質の量を求める。ガス再生率は、揮発性物質を除去する前のガス混合物中の揮発性物質の量をA(ppm)、揮発性物質を除去後の不活性なガス中の揮発性物質の量をB(ppm)としたとき、下式より算出される。

$$\text{ガス再生率}(\%) = (A - B) / A \times 100$$

(4) 液面の発泡性：

ストリッピング処理中における重合体粒子分散液の液面を目視観察して、下記の基準で評価する。

A：分散液の液面上に泡の滞留がほとんど見られないか、若干の発泡層が形成されるにとどまっている安定な処理状態。

B：分散液の液面上に常時泡の滞留が見られ、泡先端がストリッピング装置上部の排気ノズルに到達しない範囲で変動している不安定な状態。

C：泡先端が蒸発器上部の排気ノズルに達するまで泡が成長し、系内が不安定で連続処理が不可能な状態。

(5) 臭気評価：

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(沖データ社製、商品名「MICROLINE 12n」)を用いて、印字を行った際、印字紙出口付近での単量体の臭気を健康な5人で官能評価した。官能評価結果を以下の基準で判定した。

A：5人が単量体の臭気を感じない、

B：1～2人が単量体の臭気を感じる、

C：3人以上が単量体の臭気を感じる。

[実施例1]

1. 重合トナーの製造工程：

スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体(これらの単量体を共重合して得られた共重合体の $T_g = 55^\circ\text{C}$)、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g = 94^\circ\text{C}$)0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t-ブチルメルカプタン1.2部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)7部、帯電制御剤(保土ヶ谷化学工業社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、離型剤(フィッシャートロブシュワックス、サノ

10

20

30

40

50

ール社製、商品名「パラプリント スプレー 30」、吸熱ピーク温度：100℃）2部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物を得た。他方、イオン交換水200部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）6.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.0部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成したコロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.35 μm で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が0.84 μm であった。このマイクロトラック粒径分布測定器における測定は、測定レンジ=0.12~704 μm 、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

10

一方、メチルメタクリレート（ホモポリマーのTgは105℃となる）3部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6 μm であった。

上記により得られた水酸化マグネシウム分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）6部を添加後、造粒機（エバラマイルダー；荏原製作所製）を用いて高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃で重合反応を開始させた。重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液に水溶性開始剤（和光純薬社製、商品名「VA-086」=2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ハイドロキシエチル)-プロピオンアミド]0.3部を溶解しものを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、冷却して反応を停止し、着色重合体粒子の水分散液を得た。このときの着色重合体粒子分散液の固形分濃度は、27%であった。ここで、揮発性物質を除去する前の着色重合体粒子中の残留スチレン量を測定した。

20

2. ストリッピング処理工程：

着色重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングする装置として、図1に示すようなものを用いた。ガス混合物中の揮発性物質の除去装置7として、活性炭（商品名「粒状白鷲G2X」4-6 Mesh成形品）20部を充填した吸着塔（吸着塔の高さHと直径Dとの比H/D=30.8）を用いた。

30

着色重合体粒子分散液をイオン交換水で固形分濃度20%に希釈した後、その分散液を蒸発器1に供給した。次に、系内に窒素ガスを流して、系内の気相部を窒素ガスで置換した。着色重合体粒子分散液を攪拌翼2で攪拌しながら、80℃になるまで加熱した後、ブロワー9を起動して、窒素ガスの流量が0.3 $\text{m}^3 / (\text{hr} \cdot \text{kg})$ になるように調節して、着色重合体粒子分散液中にガス吹き込み口が直管形状のガス吹き込み管3から窒素ガスを吹き込んで、着色重合体粒子分散液から揮発性物質をストリッピングした。ここで、窒素ガス流量は、分散液中の固形分1kg当たりの流量である。

この時、着色重合体粒子分散液の最大液深D₁と窒素ガスの吹き込み位置までの液深D₂との比(D₂/D₁)は、0.82とした。窒素ガスの水平方向における吹き込み位置は、攪拌軸の軸心から水平方向の位置で0.81Lとした。

40

ストリッピング後の窒素ガスは、ライン6を通過して、凝縮器4及び凝縮タンク5を通過して、除去装置7へ至った。ストリッピング後の窒素ガス混合物中の揮発性物質は、除去装置7により除去した。揮発性物質を除去した窒素ガスは、循環ライン8を通過して、ガス吹き込み管3から再び着色重合体粒子分散液中に吹き込んだ。

この処理を、着色重合体粒子分散液の温度約80℃で、蒸発器内の圧力101kPaで10時間行った。このストリッピング処理の間、1時間毎にサンプリングを行い、残留スチレン量及びその他の揮発性物質の量を測定した。これと同時に、除去装置7前後の不活性なガス中の残留スチレン量及びその他の揮発性物質量からガス再生率を算出した。10時間処理を行った後、分散液を25℃まで冷却した。

50

3. 回収工程：

ストリッピング処理工程後、コア・シェル型構造の着色重合体粒子を含有する水分散液を攪拌しながら、硫酸により洗浄（25℃、10分間）して、系のpHを4.5以下にした。この水分散液を濾過し、連続式ベルトフィルター（住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」）を用いて、脱水、洗浄し、固形分を濾過分離した。固形分を乾燥機にて45℃で10時間乾燥し、コア・シェル型構造の着色重合体粒子を得た。乾燥後の着色重合体粒子中の残留スチレン量を測定した。

着色重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径14nmのシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX200」）0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、電子写真用トナー（非磁性一成分現像剤）とした。得られたトナーについて、臭気の評価を行った。結果を表1に示す。

10

〔実施例2〕

実施例1において、ガス混合物中の揮発性物質の除去装置として、シリカゲル（富士シリシア化学社製、商品名「フジシリカゲルB型」5-10Mesh）を充填した吸着塔を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてストリッピング処理を行った。その後、実施例1と同様にして、電子写真用トナーを調製した。結果を表1に示す。

〔実施例3〕

実施例1において、不活性なガス中の揮発性物質の除去装置として、合成ゼオライト（モレキュラーシーブ3A）を充填した吸着塔を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてストリッピング処理を行った。その後、実施例1と同様にして、電子写真用トナーを調製した。結果を表1に示す。

20

〔実施例4〕

実施例1において、吸着塔に代えて、水温5℃の冷水のバブリング装置を用いてガス混合物中の揮発性物質を除去したこと以外は、実施例1と同様にしてストリッピング処理を行った。その後、実施例1と同様にして、電子写真用トナーを調製した。結果を表1に示す。

〔実施例5〕

実施例1において、吸着塔に代えて、水温5℃のチラー水を用いたコンデンサーを用いてガス混合物中の揮発性物質を除去したこと以外は、実施例1と同様にしてストリッピング処理を行った。その後、実施例1と同様にして、電子写真用トナーを調製した。結果を表1に示す。

30

〔比較例1〕

実施例1において、窒素ガスを着色重合体粒子分散液中に吹き込まずに、蒸発器内の圧力を40kPaに減圧し、着色重合体粒子分散液の温度を75℃にしたこと以外は、実施例1と同様にしてストリッピング処理を行った。その後、実施例1と同様にして、電子写真用トナーを調製した。結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
重合体粒子分散液の温度 (°C)	80	80	80	80	80	75
蒸発器内圧力 (kPa)	101	101	101	101	101	40
不活性なガスの種類	窒素	窒素	窒素	窒素	窒素	なし
処理時間 (hr)	10	10	10	10	10	10
窒素量 (m ³)	40	40	40	40	40	-
ガス混合物から揮発性物質を除去する手段	活性炭を充填した吸着塔	シリカゲルを充填した吸着塔	モレキュラーシーブを充填した吸着塔	冷水バブリング装置 (水温 5°C)	チラー水を用いたコンデンサー (水温 5°C)	なし
ガス再生率 (%)	100	77	70	50	55	-
ガス吹込み位置 D_2/D_1	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	-
液面発泡性	A	A	A	A	A	C
スチレン除去速度 (%/hr)	33	31	31	24	26	15
その他の揮発性物質除去速度 (%/hr)	13	11	9	9	10	5
残留スチレン量						
ストリッピング処理前 (ppm)	658	607	640	672	675	635
ストリッピング処理後 (ppm)	12	15	16	42	33	125
臭気評価	A	A	A	A	A	B

表 1 の結果から以下のことがわかる。本発明のストリッピング方法によれば、実施例 1 ～ 5 に示したとおり、重合体粒子分散液から残留する重合性単量体等の揮発性物質を効率よくかつ安定してストリッピングすることができる。本発明のトナーの製造方法によれば、着色重合体粒子分散液から残留する重合性単量体等の揮発性物質を効率よくかつ安定して

ストリッピングすることができ、得られたトナーの臭気評価においても臭気の少ないトナーが得られる。

一方、比較例 1 においては、窒素を吹き込まずかつ減圧下でストリッピングを行っているため、処理の途中で重合体粒子分散液の発泡が生じてしまい、安定した処理を行うことができない。

産業上の利用可能性

本発明のストリッピング方法によれば、重合体粒子分散液から揮発性物質を効率よくストリッピングすることができる。本発明のトナーの製造方法によれば、着色重合体粒子分散液から残留重合性単量体等の揮発性物質を効率よく、かつ、安定してストリッピングすることができ、得られたトナーの臭気評価において臭気の少ないトナーを得ることができる。本発明の方法は、省エネルギー化、生産効率の向上、環境保護などにも優れている。

10

【図面の簡単な説明】

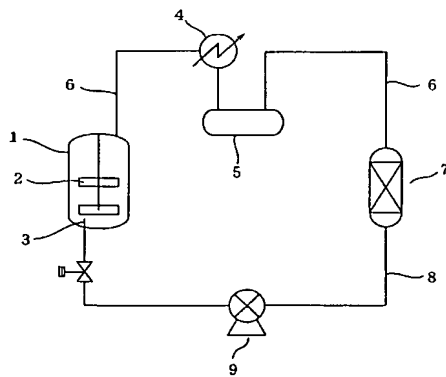
図 1 は、本発明の方法を実施するために用いられる装置の一実施例を示す説明図である。

図 2 は、重合体粒子分散液の最大液深 D_1 、及び不活性なガスの吹き込み位置までの液深 D_2 の一測定例を示す説明図である。

図 3 は、攪拌翼の軸心から攪拌翼の先端までの水平方向の長さ L の一測定例を示す説明図である。

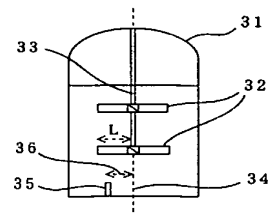
【図 1】

図 1



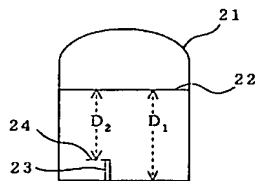
【図 3】

図 3



【図 2】

図 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP02/11465
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08F6/00, G03G9/08, G03G9/093 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08F6/00-6/20, G03G9/08, G03G9/093 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (L)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5414193 A (BASF Corp.), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims; Fig. 1 & EP 584458 A2 & JP 6-157639 A Claims; Fig. 1	1-2, 5-8, 10 3, 4, 9, 11-20
Y	WO 00/68741 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 24 November, 2000 (24.11.00), Claims; examples 1 to 4 & JP 2000-321809 A Claims; examples 1 to 4	3, 4, 9, 12-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
A Special categories of cited documents: documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document but published on or after the international filing date *C* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *D* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *E* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *F* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention *G* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *H* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *I* document of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 January, 2003 (16.01.03)		Date of mailing of the international search report 04 February, 2003 (04.02.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号	PCT/JPO2/11465
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. C08F6/00, G03G9/08, G03G9/093			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. C08F6/00-6/20, G03G9/08, G03G9/093			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)			
WPI (L)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	US 5414193 A (BASF Corporation) 1995. 05. 09. 特許請求の範囲, 第1図 & EP 584458 A2	1-2, 5-8, 10	
Y	& JP 6-157639 A. 特許請求の範囲, 第1図	3, 4, 9, 11-20	
Y	WO 00/68741 A (日本ゼオン株式会社) 2000. 11. 24. 特許請求の範囲, 実施例1-4 & JP 2000-321809 A. 特許請求の範囲, 実施 例1-4	3, 4, 9, 12-20	
<input type="checkbox"/> C欄の設けにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリ 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に基礎を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を認立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日	18. 01. 03	国際調査報告の発送日	04.02.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦	4	8215
電話番号 03-3581-1101 内線 6844			

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。